Ueber Metoxazine aus den drei isomeren Hydrocyansalicylidentoluidinen.

Von

Dr. ing. Leopold Ehrengut.

Ueber

Metoxazine aus den drei isomeren Hydrocyansalicylidentoluidinen

bzw. deren Komponenten.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

AGAD.
LUGD BAT
BIBL

Vorgelegt von

Leopold Ehrengut

Dimplomingenieur und Diplomlandwirt

aus München.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Februar 1911.

Freising 1911.

Druck von Dr. Fr. P. Datterer & Cie., G. m. b. H.

Meiner lieben Grossmutter
aus Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0067

Vorliegende Arbeit entstand im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.

Dem Vorstand dieses Institutes, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Andreas Lipp, möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Wohlwollen und seine liebenswürdige Anteilnahme meinen herzlichsten Dank ausdrücken.

Herrn Prof. Dr. Georg Rhode, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, schulde ich aufrichtigen Dank für seine liebenswürdige Leitung und tatkräftige Unterstützung.

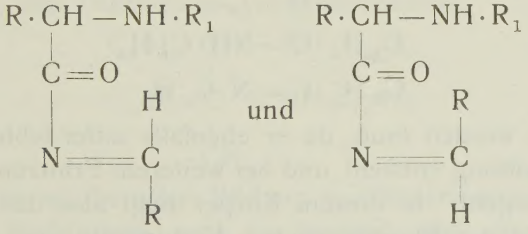
Einleitung.

Untersuchungen, die hauptsächlich von W. v. Miller und Plöchl und deren Schülern ausgeführt worden sind,[1]) haben ergeben, daß Schiff'sche Basen vom Typus des Benzylidenanilins $C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$ in ihrem Verhalten in vieler Beziehung Analogien mit aromatischen Aldehyden zeigen.

Von dieser Tatsache ausgehend haben W. v. Miller und Plöchl versucht, auch die Benzoïnreaktion auf diese Basen zu übertragen:

$$\left.\begin{matrix} R \cdot CH = NR_1 \\ R \cdot CH = NR_1 \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} R \cdot CH - NHR_1 \\ | \\ R \cdot C = NR_1 \end{matrix}$$

In diesem Falle zeigte sich aber auffallenderweise keine Analogie. Es ergaben sich vielmehr Verbindungen, die sich empirisch als Additionsprodukte der Zusammensetzung ($R \cdot CH = NR_1 + HCN + R \cdot CHO$) auffassen ließen und aus diesen Bestandteilen auch dargestellt werden konnten.[2]) Diese Produkte traten in zwei stereoisomeren Formen auf, die sich ineinander umwandeln ließen und von W. v. Miller und Plöchl für substituierte Säureamide der folgenden Form:



gehalten werden. Daneben entstand in der Regel eine Säure, die sich W. v. Miller und Plöchl durch Anlagerung von Blausäure an die Karbonylgruppe der Säureamide und Verseifung der Cyangruppe entstanden denken.

[1]) Ber. 25. 2020. Ber. 27. 1298. u. Ber. 29. 1729.

[2]) Ber. 29. 1730 u. Ber. 31. 2699. Über einige Ausnahmen vergl. Hamburger Ber. 31. 2716 u. W. Kollegorski ebenda.

Zu einem sehr interessanten Ergebnis gelangte Rhomberg,[1]) als er versuchte, Verbindungen von obigem Charakter durch Kondensation von Hydrocyanarylidenanilinen mit Ketonen (Acetophenon und Benzophenon) darzustellen:

$$R\cdot CH(CN)-NH\cdot R_1 + O=C<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\ \text{bzw.}\ C_6H_5 = O=C(R)-N=C<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\ \text{oder}\ C_6H_5$$

Statt der erwarteten Verbindungen erhielt er nämlich hiebei in beiden Fällen dasselbe Produkt, so daß bei dessen Bildung die angewandten Ketone nicht beteiligt sein konnten. Nähere Untersuchungen ergaben dann, daß dem erhaltenen Produkte die Konstitution:

$$C_6H_5\cdot CH(CN)-NH\cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5\cdot C(CN)-NH\cdot C_6H_5 \text{ zukommt.}$$

Sie folgt hauptsächlich aus dem von Rhomberg gefundenen Abbau der Verbindung zu Benzildianil, das unter lebhafter Blausäureentwicklung und Wasserstoffverlust entsteht, wenn man das Produkt mit Phenol oder Anilin etwa 15 Minuten auf höhere Temperatur erhitzt. Setzte Rhomberg das Erhitzen nur kurze Zeit fort, so erhielt er neben Benzildianil einen grüngelben Körper,[2]) der als Benzoinanilanilid:

$$C_6H_5\cdot C(H)-NH\cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5\cdot C=N\cdot C_6H_5$$

aufgefasst werden muß, da er ebenfalls unter lebhafter Blausäureabspaltung entsteht und bei weiterem Erhitzen in Benzildianil übergeht. In diesem Körper liegt also das erste Abbauprodukt der Rhombergschen Verbindung vor.

Die Bildung der Verbindung von Rhomberg kann in der Weise aufgefaßt werden, daß man sich ein Molekül Benzylidenanilin und ein Molekül Hydrocyanbenzylidenanilin gemäß der Gleichung:

[1]) Rhomberg, Beiträge zur Kenntnis des Benzylidenanilinnitrils, Dissertation Dornbirn 1903.

[2]) Rhomberg, pag. 19.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH{=}NC_6H_5 \\ + \\ C_6H_5\cdot CH(CN)-NH\cdot C_6H_5 \end{array}\right\} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH-NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\cdot C(CN)-NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

zusammengetreten denkt, und schon Rhomberg hat versucht, das Produkt in diesem Sinne aufzubauen. Die von ihm angestellten Versuche führten aber nicht zum Ziel und erst Flessa[1]) gelang es diese Synthese zu verwirklichen, indem er molekulare Mengen von Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin bei Gegenwart von Cyankalium in alkoholischer Lösung in Reaktion brachte.

Da die Verbindung von Rhomberg hiebei in vorzüglicher Ausbeute erhalten wurde und die Reaktion nichts anderes ist, wie eine Benzoinsynthese, versuchte nun Flessa unter analogen Bedingungen auch mit Benzylidenanilin allein die Benzoinreaktion durchzuführen und gelangte auch tatsächlich zur gewünschten Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH{=}N\cdot C_6H_5 \\ + \\ C_6H_5\cdot CH{=}N\cdot C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} H \\ | \\ C_6H_5\cdot C-NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\cdot C{=}N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Leider entsteht dabei das Benzoinanilanilid nur in geringen Mengen und Hauptprodukt ist auch hier die Verbindung von Rhomberg, das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoin:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH-NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\cdot C(CN)-NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Für uns ist die obige Bildung von Benzoinanilanilid deshalb von Wichtigkeit, weil sie beweist, daß die Analogie zwischen aromatischen Aldehyden und Schiff'schen Basen in bezug auf die Benzoïnreaktion nicht ganz aufgehoben ist. Daß sie nur in beschränktem Grade besteht, erklärt Schärtel[2])

[1]) Flessa, Über die Konstitution des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoins und homologe Verbindungen pag. 9 u. 18. Dissertation Nürnberg 1905.

[2]) Schärtel, Über einige Kondensationsprodukte aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin. Dissertation 1908.

damit, daß in den Schiff'schen Basen der Wasserstoff der Methingruppe fester gebunden ist wie in den Aldehyden. In dem Hydrocyanbenzylidenanilin: $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CN}{|}}{CH} \cdot NH \cdot C_6H_5$ hat man sich den Methinwasserstoff — etwa unter dem Einfluß der Nitrilgruppe — etwas gelockert zu denken.

Da das Benzoïnanilanilid, das wie oben erwähnt wurde, zuerst von Rhomberg[1]) beim Abbau von μ-Cyanhydrobenzoïn beobachtet worden ist, sich sehr rasch zu Benzildianil oxydiert:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

so hat Flessa das Benzoïnanilanilid von dem begleitenden Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn nicht vollständig trennen können. Rein gewann es später Bernhard[2])

1. als er die von Rhomberg bewirkte Abspaltung von Blausäure aus Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn unter sorgfältigem Luftabschluß im Kohlensäurestrom ausführte und

2. indem er Benzoïnanilid mit Anilin gemäß der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C = O \end{matrix} + H_2N \cdot C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

kondensierte.[3]) Es bildet goldgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 193—195°, die in feuchtem Zustand grüngelb fluoreszieren. Durch Anlagerung von Blausäure liefert es Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn:

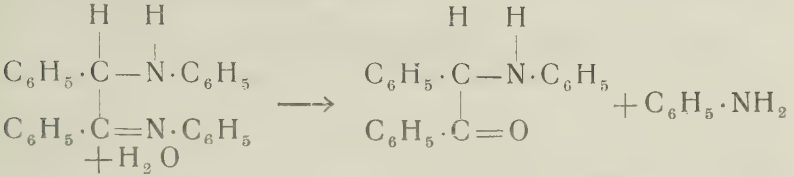
$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C = N \cdot C_6H_5 \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C - N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ CN \quad H \end{matrix}$$

[1]) Rhomberg, Dissertation pag. 21.

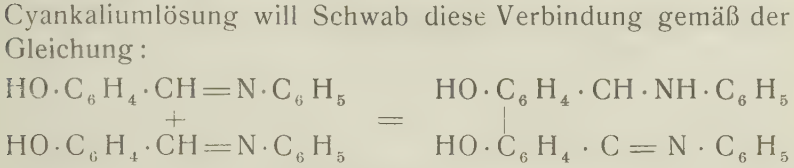
[2]) Bernhard, Dissertation pag. 16. München. Techn. Hochschule 1906. Das von Lachowicz irrtümlicherweise für Benzoinanilanilid gehaltene Produkt (Wiener Monatshefte 14. 283.) hat sich später als Diphenylanilindol erwiesen. Vgl. Lachowicz, Monatshefte für Chemie 15. 402 u. Japp und Muray Ber. 26. 2638.

[3]) Bernhard, Dissertation pag. 20.

Mäßig konzentrierte Salzsäure spaltet es beim Erhitzen in Benzoïnanilid und Anilin:



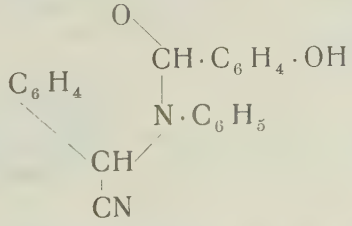
Flessas Benzoïnsynthese mit Benzylidenanilin hat nach Angaben in der Literatur einen Vorläufer in einer von O. Schwab[1]) im Jahre 1901 ausgeführten Synthese mit Orthooxybenzylidenanilin. Durch Schütteln mit alkoholischer Cyankaliumlösung will Schwab diese Verbindung gemäß der Gleichung:



mit sich selbst kondensiert haben.

Das Schwabsche Produkt weicht nun aber in weitgehender Weise vom Benzoïnanilanilid ab. Weder zeigt es dessen leichte Oxydierbarkeit, noch ist es fähig Blausäure anzulagern. Außerdem erhält man unter den Bedingungen, unter denen das Produkt von Schwab entsteht, aus Benzylidenanilin statt Benzoïnanilanilid immer Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn.

Diese Tatsachen gaben Veranlassung das Produkt von Schwab einer Neuuntersuchung zu unterwerfen, und es gelang Schärtel[2]) festzustellen, daß dasselbe in der Tat eine ganz andere Konstitution besitzt. Nach seinen Untersuchungen ist es ein Metoxazinderivat der Formel:



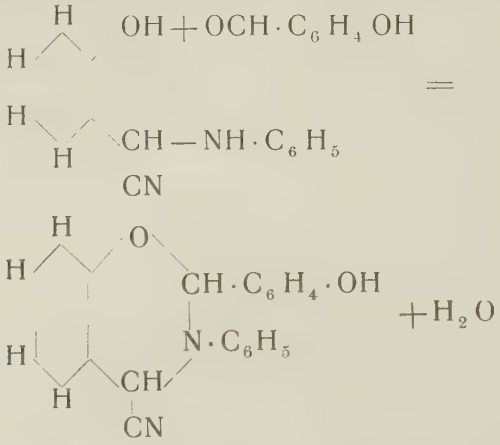
[1]) Ber. 34. 839. (1901) Mitteilungen aus dem organischen Laboratorium der kgl. Universität Würzburg.

[2]) Schärtel, Dissertation pag. 27.

Es entsteht, indem sich aus Salicylaldehyd, Anilin und Cyankalium zunächst Hydrocyansalicylidenanilin bildet:

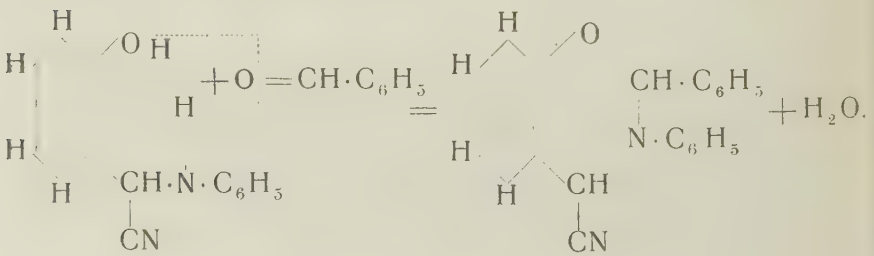
$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO + H_2N \cdot C_6H_5 + HCN = HO \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle CN}{CH} - NH \cdot C_6H_5 + H_2O,$$

worauf dann noch unveränderter Salicylaldehyd auf das Nitril gemäß der folgenden Gleichung einwirkt:



Aus dieser Bildungsweise geht hervor, daß es möglich sein muß, entsprechende Metoxazinderivate herzustellen, indem man entweder statt des Salicylaldehyds andere Aldehyde auf Hydrocyansalicylidenanilin einwirken läßt, oder Anilin durch andere primäre Amine ersetzt.

Diese Aufgabe hat Schärtel zum Teil schon in Angriff genommen, indem er auf Hydrocyansalicylidenanilin Benzaldehyd einwirken ließ. Die Reaktion verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:



Ich stellte mir nun die Aufgabe, weitere Metoxazinderivate darzustellen, indem ich das Anilin durch die drei Toluidine substituierte.

Um einen besseren Einblick in die experimentellen Verhältnisse zu bekommen, wiederholte ich zuerst die Darstellung des Schwabschen Produktes. Das hiezu nötige Salicylidenanilin stellte ich dar, indem ich Salicylaldehyd und Anilin in molekularen Mengen auf dem Wasserbade erwärmte. Man beobachtet bald eine deutliche Wasserabscheidung und erhält als Reaktionsprodukt ein rötlich gelbes Öl, das beim Erkalten erstarrt und durch Umkristallisieren aus Alkohol in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 51,5° gewonnen werden kann.

10 g eines solchen Präparates wurden der Vorschrift von Schwab entsprechend in 30 g Alkohol gelöst und mit 4 g Cyankalium in 10 ccm Wasser mehrere Tage stehen gelassen. Man erhält, wie Schwab angibt, ein gelbes, kristallinisches Produkt, das nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 155° besitzt. Neben demselben entsteht bei der Kondensation ein roter Körper vom Schmelzpunkt 258°, den zuerst Bernhard[1]) beobachtet hat.

Schärtel[2]) hat das Verfahren von Schwab zunächst in der Weise abgeändert, daß er die Menge des Cyankaliums verminderte und die Reaktion durch andauerndes Schütteln beförderte. Die beste Ausbeute erreichte er hiebei, wenn er auf 1 Molekül Salicylidenanilin $^1/_2$ Molekül Cyankalium einwirken ließ. Nahm er mehr als 1 Molekül Cyankalium, so bildete sich ein isomerer Körper vom Schmelzpunkt 135—137°.

Später hat Schärtel, anstatt von fertigem Salicylidenanilin auszugehen, dieses sich während der Kondensation aus Salicylaldehyd und Anilin bilden lassen und entsprechend der Konstitution des entstandenen Kondensationsproduktes auf 2 Moleküle Salicylaldehyd 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Cyankalium angewandt.[3]) Verfährt man in dieser Weise, so erhält man, wie auch ich fand, das Metoxazin in einer Aus-

[1]) Bernhard, Dissertation pag. 26.
[2]) Schärtel, Dissertation pag. 14.
[3]) Schärtel, Dissertation pag. 27.

beute von etwa 65 % der Theorie. Außerdem gewinnt man es so auch viel rascher.

Nachdem ich nun als Vorarbeit die Darstellung des Schwabschen Produktes wiederholt hatte, ging ich daran, die Reaktion unter Ersatz des Anilins durch die drei Toluidine durchzuführen.

Darstellung der Salicylidentoluidine.

I.

Salicyliden-p-toluidin: $C_6H_4{<}^{OH}_{CH=N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\,(p)}$

Dasselbe ist anscheinend schon von Jaillard[2]) erhalten worden, der beim Erwärmen von „Toluidin" mit „salicyliger Säure" auf 50° einen Körper bekam, der aus einem Haufwerk gelber Nadeln bestand, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 100° schmolzen.

Ich erwärmte Salicylaldehyd und p-Toluidin in molekularen Mengen auf dem Wasserbade. Es entsteht hiebei eine goldgelbe Flüssigkeit, die sich nach kurzer Zeit unter Abspaltung von Wasser trübt. Beim Erkalten erstarrt das Produkt zu einem harten, gelb gefärbten Kristallkuchen, der aus Alkohol umkristallisiert, goldgelbe, glänzende Nadeln liefert, die vorsichtig erhitzt unter vorheriger Sinterung von etwa 92° ab, bei 94° ohne Zersetzung schmelzen. In demselben liegt das Salicyliden-p-toluidin vor.

0,1361 g Substanz gaben bei 19,5° und 709 mm = 8,6 ccm N,
0,1245 g Substanz gaben 0,3633 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{14}H_{13}NO$:
I.	II.	
C = 79,52 %	—	C = 79,62 %
H = 6,19 %	—	H = 6,16 %
—	N = 6,74 %	N = 6,63 %

Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ. Um das Umkristallisieren zu ersparen, kann man die Kondensation auch in alkoholischer Lösung vornehmen. Man erhält dann das Produkt direkt rein.

---

[2]) Zeitschrift für Chemie 1865, pag. 440 (Compt. rend. 60. 1096) und Beilstein III. Bd. pag. 73.

II.

Salicyliden-o-toluidin: $C_6H_4{<}^{OH}_{CH=N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\,(o)}$

Dieses, wie die Paraverbindung darstellbare Produkt, hat Steinbrenk[1]) bereits beschrieben. Er erhielt es, aus Petroläther umkristallisiert, in Nadeln vom Schmelzpunkt 47—48°. Zum Unterschied von Salicyliden-p-toluidin scheidet eine alkoholische Lösung das Produkt erst nach längerem Stehen ab (bei Eiskühlung erfolgt Beschleunigung). Es bildet aus Alkohol umkristallisiert gelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei vorsichtigem Erhitzen zu 49—50° gefunden. Einige Grade vorher beginnt das Produkt zu sintern.

I. 0,0990 g Substanz gaben 0,2880 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
II. 0,1031 g Substanz gaben 0,3010 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
III. 0,1200 g Substanz gaben bei 20,5° u. 714 mm = 7,45 ccm N.
IV. 0,1062 g Substanz gaben bei 21° und 714 mm = 6,65 ccm N.

Gefunden:				Berechnet auf $C_{14}H_{13}NO$:
I.	II.	III.	IV.	
C = 79,34 %	79,53 %	—	—	C = 79,62 %
H = 6,19 %	6,30 %	—	—	H = 6,16 %
—	—	N = 6,61 %	6,60 %	N = 6,63 %

III.

Salicyliden-m-toluidin: $C_6H_4{<}^{OH}_{CH=N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\,(m)}$

Die Darstellung dieses 3. Isomeren wird am besten ohne Alkoholzusatz ausgeführt. Nach längerem Stehen erstarrt die Kondensationsflüssigkeit zu schönen, aus gelben prismatischen Kristallen bestehenden Drusen, die aus Alkohol umkristallisiert ohne Zersetzung bei 42° schmolzen, nachdem sie vorher gesintert waren.

0,2985 g Substanz gaben 0,8693 g CO_2 und 0,1787 g H_2O,
0,1624 g Substanz gaben bei 19,5° und 713 mm = 10,3 ccm N.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{14}H_{13}NO$:
I.	II.	
C = 79,43 %	—	C = 79,62 %
H = 6,69 %	—	H = 6,16 %
—	N = 6,77 %	N = 6,63 %

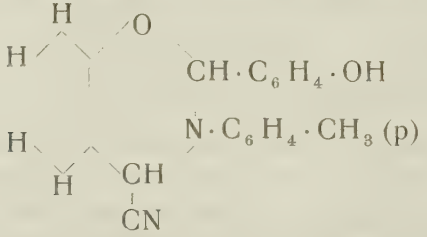
[1]) Steinbrenk, Dissertation, Heidelberg 1896. Ber. 1901. 34. 833. Anm.

Die Verbindung ist in neuester Zeit auch von Alfred Senier und Frederic George Shepheard[1]) erhalten worden und unter der Bezeichnung Salical-m-toluidin beschrieben. Senier und Shepheard erhielten die Verbindung ebenfalls in gelben Prismen (aus Methylalkohol), geben aber den Schmelzpunkt etwas tiefer an (39,5°).

Als eine interessante Eigenschaft des Produktes heben sie hervor, daß es Phototropie zeigt. Man versteht hierunter nach Markwald[2]) die Fähigkeit einer Substanz, unter dem Einfluß des Lichtes, besonders des direkten Sonnenlichtes, seine Farbe zu verändern, und im Dunkeln die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. Bei dem Salicyliden-m-toluidin macht sich diese Erscheinung in der Weise geltend, daß sich das Produkt beim Belichten tieforange färbt und im Dunkeln wieder gelb wird. Der gleiche Farbenwechsel war mir auch an meinem Produkt aufgefallen.

Nachdem nun die Salicylidentoluidine hergestellt und analysiert waren, ging ich an die Darstellung der entsprechenden Metoxazine.

Darstellung des Metoxazins aus Salicyliden-p-toluidin:



Zuerst wurden analog der Vorschrift von Schwab 10 g Salicyliden-p-toluidin in 30 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Cyankalium in 10 ccm Wasser mehrere Tage stehen gelassen. Nach einigen Stunden begann die Abscheidung eines orangeroten kristallinischen Produktes, dessen Menge sich allmählich vermehrte. Dasselbe wurde auf der Nutsche abfiltriert, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Hiebei wurde das Produkt heller.

[1]) Chem. Zentralblatt 1909 I. 1654. und Journ. Chem. Soc. 95. 433—39.
[2]) Zeitschrift für physik. Chemie 30. 140. und C. 99. II. 953.

Zum Zwecke des Umkristallisierens wurde es nach dem Trocknen auf dem Tonteller mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Das beste und geeignetste war Äthylalkohol, in welchem es sich in der Wärme leicht und in der Kälte schwer löst. In Eisessig ist das Produkt in der Kälte praktisch unlöslich; beim Erwärmen nur sehr schwer. In Wasser ist es in der Kälte und Wärme unlöslich; in Aceton in der Wärme löslich und durch Zugabe von Wasser in schönen Nadeln ausfällbar; ebenso verhält es sich gegen Pyridin. Ligroïn löst weder in der Kälte noch in der Wärme, Benzol schon in der Kälte. Chloroform ebenfalls. Als gutes Kristallisationsmittel kommt also, wie schon erwähnt, in erster Linie Alkohol in Betracht. Das unkristallisierte Produkt bildet lange, seidenglänzende, sich leicht verfilzende Nadeln. Es schmilzt bei 177°, nachdem es vorher gesintert, ohne Zersetzung.

Aus der abfiltrierten Mutterlauge fiel, wie bei dem Kondensationsversuch mit Anilin, nach längerem Stehen ein schmutzigroter, kristallinischer, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht oder nur sehr schwer löslicher Körper aus, der aus Pyridin unter Zusatz von Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 291° hat und, wie das entsprechend erhaltene Produkt aus Benzylidenanilin, die Eigenschaft besitzt, durch Ermärmen mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung zu geben, die nach dem Eingießen in Wasser eine stark gelbgrüne Fluoreszenz zeigt.[1]) Eine nähere Untersuchung des Körpers wurde bis jetzt nicht vorgenommen. Die Lösung, aus der er zur Abscheidung kommt, besitzt starken Isonitrilgeruch.

Diese eben beschriebene Kondensation wurde nur der Vollständigkeit halber ausgeführt, bei allen späteren Versuchen kondensierte ich direkt nach Schärtel, d. h. ich ließ das Salicyliden-p-toluidin sich unmittelbar vor der Kondensation bilden. Es wurden also zu einer einer Lösung von p-Toluidin in Alkohol (1 Mol.) und Salicylaldehyd (1 Mol.) eine Lösung von Cyankalium ($^1/_2$ Mol.) in Wasser gegeben und kräftig geschüttelt. Der dabei anfänglich auftretenden Erwärmung

[1]) Vgl. Schärtel, Dissertation pag. 51.

wird durch Kühlung entgegengewirkt. Die zuerst hellgelbe Lösung wird allmählich dunkelgelb und rot und nach etwa einer Stunde beginnt ein orangeroter, pulveriger Niederschlag auszufallen, der sich rasch vermehrt, so daß ein dicker Brei entsteht. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser solange ausgewaschen, bis sich keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Auf den Tonteller gebracht, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert, fiel es wiederum in feinen verfilzten Nadeln aus die bei 177° schmelzen

Statt mit der Hand zu schütteln, ließ ich bei weiteren Versuchen die Schüttelmaschine in Aktion treten und erzielte wie Schärtel dadurch eine nicht unwesentlich größere Ausbeute. Eine weitere Vermehrung der Ausbeute findet statt, wenn man, wie Schärtel gezeigt hat, auf 1 Molekül Base, 2 Molekül Aldehyd und 1 Molekühl Cyankalium nimmt. Bei Anwendung von 48,4 g Salicylaldehyd, 21,4 g p-Toluidin und 13 g Cyankalium erzielte ich 51 g Rohprodukt = 74,5 % der Theorie. Für die Analyse kam eine im Toluolbade bei 105° bis zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz zur Anwendung.

I. 0,1707 g Substanz gaben 0,4825 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.
II. 0,1254 g Substanz gaben 0,3542 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.
III. 0,1295 g Substanz gaben 0,3659 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.
IV. 0,0610 g Substanz gaben 0,1723 g CO_2 und 0,0309 g H_2O.
V. 0,1108 g Substanz gaben bei 18° u. 718 mm = 8,3 ccm N.
VI. 0,1327 g Substanz gaben bei 19° u. 716 mm = 10,2 ccm N.

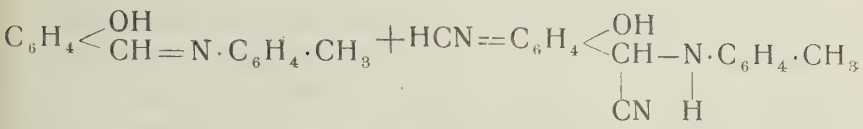
Gefunden:						Berechnet auf: $C_{22}H_{18}N_2O_2$
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C = 77,09 %	77,03 %	77,02 %	77,04 %	—	—	C = 77,19 %
H = 5,33 %	5,34 %	5,82 %	5,62 %	—	—	H = 5,26 %
—	—	—	—	8,16 %	8,26 %	N = 8,18 %

Die ganze Reaktion verläuft in folgender Weise:

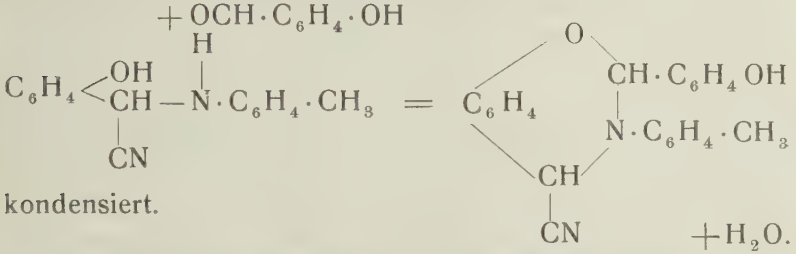
Ein Molekül Salicylaldehyd und ein Molekül p-Toluidin vereinigen sich zur Schiffschen Base:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CHO} + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 = C_6H_4{<}^{OH}_{CH=N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$$

Nun lagert sich an das Salicyliden-p-toluidin durch Hydrolyse aus Cyankalium entstandene Blausäure an:

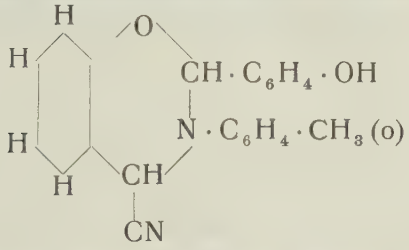


Die Bildung des Metoxazins erfolgt dann, indem sich Salicylaldehyd mit dem Nitril nach dem Schema:



kondensiert.

Darstellung des Metoxazins aus Salicyliden-o-toluidin:



Hiebei wurde analog verfahren, wie bei der endgültigen Darstellung des Metoxazins aus Salicylaldehyd und p-Toluidin. Zwei Moleküle Salicylaldehyd, ein Molekül o-Toluidin und ein Molekül Cyankalium wurden in alkoholisch-wässriger Lösung kondensiert. Im Gegensatz zu der p-Verbindung, bei deren Bildung sehr bald ein gelbroter Niederschlag auftrat, verläuft der Kondensationsprozeß bei der Orthoverbindung sehr viel träger. Nach einigen Stunden Schüttelns unter Kühlung und abwechslungsweisem Stehenlassen ging die Farbe der Reaktionsflüssigkeit allmählich aus gelb in rot über und es fiel ein orangegelber, dichter Niederschlag aus, der wie früher behandelt wurde. Die Rohausbeute betrug 64 % der Theorie. Aus der alkoholischen Mutterlauge schied sich wie im vorigen Falle nach längerem Stehen wiederum ein dunkelroter zweiter Körper ab. Auf eine Untersuchung dieser zweiten Körper wurde nicht näher eingegangen; dies bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

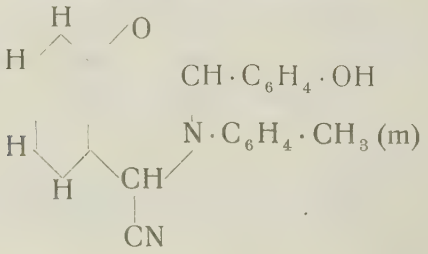
Eine Prüfung der Löslichkeitsverhältnisse des Rohmetoxazins zum Zwecke des Umkristallisierens ergab Folgendes: In Alkohol und Methylalkohol ist das Produkt weder in der Kälte noch in der Wärme genügend löslich, in Äther beinahe unlöslich, ebenso in Ligroïn und Petroläther. Benzol und Chloroform sind zum Umkristallisieren nicht geeignet, weil das Produkt wegen zu großer Löslichkeit nur schwierig aus den Lösungen wieder zur Abscheidung kommt. Aus Gemischen von Aceton und Wasser, oder Pyridin und Wasser läßt es sich in guten Kristallen erhalten. Noch besser eignet sich jedoch Essigäther, aus dem es sich beim Erkalten in kleinen, aus kurzen Nädelchen bestehenden Wärzchen abscheidet. Der letztere wurde infolgedessen zum Umkristallisieren gewählt. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei 203°. Einige Grade vorher sintert es, das Schmelzen erfolgt ohne Zersetzung.

Analysen:

I. 0,1770 g Substanz gaben 0,5020 g CO_2 und 0,0874 g H_2O.
II. 0,2014 g Substanz gaben 0,5694 g CO_2 und 0,0971 g H_2O.
III. 0,1839 g Substanz gaben 0,5220 g CO_2 und 0,0917 g H_2O.
IV. 0,1102 g Substanz gaben bei 21° C u. 711 mm 8,6 ccm N.
V. 0,1520 g Substanz gaben bei 18° u. 718 mm 11,5 ccm N.
VI. 0,1250 g Substanz gaben bei 21° u. 711 mm 9,6 ccm N.

Gefunden:						Berechnet auf: $C_{22}H_{18}N_2O_2$
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C = 77,35%	77,06%	77,42%	—	—	—	C = 77,19%
H = 5,52%	5,31%	5,54%	—	—	—	H = 5,26%
—	—	—	N = 8,28%	8,20%	8,15%	N = 8,18%

Darstellung des m-Metoxazins:



Das m-Metoxazin wurde unter denselben Versuchsbedingungen hergestellt, wie das p- und o-Metoxazin. Es zeigten sich wieder dieselben Erscheinungen: Zuerst Gelbfärbung, dann Umschlag in Rot und nach längerem Schütteln und Stehen Abscheidung eines orangefarbenen Niederschlags. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes betrug 144°, der des Reinproduktes 146°. Aus 48,8 g Salicylaldehyd wurden 44 g Rohprodukt erhalten. Aus der Mutterlauge schied sich wiederum ein tiefroter zweiter Körper ab. Das zur Analyse bestimmte Produkt wurde öfters aus Alkohol (zum Teil auch aus Alkohol und Wasser) umkristallisiert und im Toluolbad bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,3120 g Substanz gaben 0,8829 g CO_2 und 0,1521 g H_2O.
II. 0,1839 g Substanz gaben 0,5221 g CO_2 und 0,0917 g H_2O,
0,1398 g Substanz gaben bei 716 mm und 18° 10,7 ccm N.

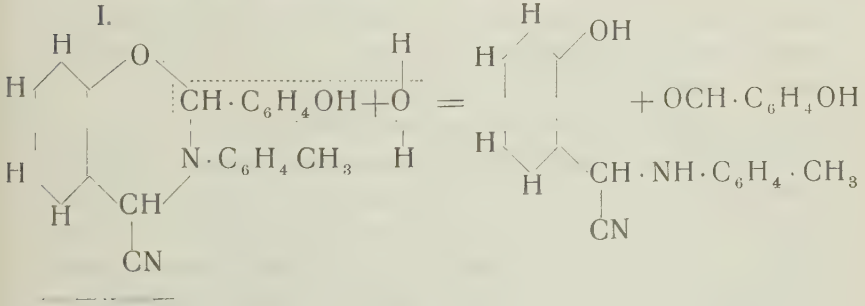
Gefunden:			Berechnet auf: $C_{22}H_{18}N_2O_2$
I.	II.	III.	
C = 77,16 %	77,40 %	—	C = 77,19 %
H = 5,41 %	5,54 %	—	H = 5,26 %
—	—	N = 8,30 %	N = 8,18 %

Spaltung des p-Metoxazins:

Um die Struktur dieser Verbindung zu beweisen, habe ich dieselbe einer analogen Spaltung unterworfen, wie sie Schärtel[1]) mit dem Metoxazin aus Anilin ausgeführt hat.

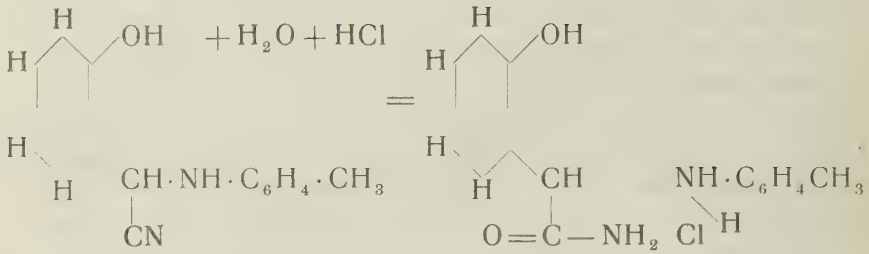
Gemäß der Gleichung:

I.



[1]) Schärtel, Dissertation pag. 17.

und II.



entstehen hiebei Salicylaldehyd und das salzsaure Säureamid des Hydrocyansalicyliden-p-toluidins.

Die Ausführung der Spaltung geschah in folgender Weise:

5 g p-Metoxazin wurden in Äther gelöst und zu dieser Lösung 20 g konzentrierte Salzsäure unter Eiskühlung und Umschütteln zutropfen gelassen. Die gelbrote ätherische Lösung wurde hiebei vorübergehend violettrot, dann grün und hierauf mißfarbig rotbraun; doch waren die Farbenunterschiede nicht so deutlich erkennbar, wie bei der Spaltung des Metoxazins von Schärtel. Auch konnte bei Beginn des Zuflusses eine reichliche Ausscheidung eines weißlichen, flockigen Körpers beobachtet werden, der bei weiterem Zufließenlassen von Salzsäure wieder verschwand.

Ich vermute darin das sich primär bildende Nitril. Bei Fortsetzung des Zusatzes von konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung und Schütteln hellte sich die Farbe der ätherischen Lösung zu Orange auf, während sich gleichzeitig das Auftreten eines grünlich weißen Niederschlags bemerkbar machte. In diesem Niederschlag liegt das salzsaure Salz des Säureamids vor. Es wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit verdünnter Säure (HCl) ausgewaschen. Die vorläufige Ausbeute betrug 3,2 g statt 4,2 g theoretisch.

Zur Mutterlauge des salzsauren Säureamids wurde nun unter Eiskühlung nochmals konzentrierte Salzsäure zutropfen gelassen (20 g), um festzustellen, ob die Bildung von Säureamid beendigt war. Hiebei wurde die ätherische Lösung noch um eine Nuance heller, d. h. sie bekam die orangerote Farbe, die sie ganz anfänglich hatte; eine Ausscheidung von salzsaurem Säureamid fand jedoch nicht statt.

Nun wurde die Ätherschicht von der Salzsäureschicht im Scheidetrichter getrennt, hierauf öfters mit Wasser gewaschen und der Äther nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat abdestilliert. Als Rückstand blieb Salicylaldehyd in einer Menge von 0,95 g zurück gegen 1,7 g der Theorie. Er gab in schöner Weise die violette Eisenchloridreaktion und wurde außerdem durch Darstellung von Salicyliden-p-toluidin identifiziert. (Schmpt: 94°)

In der Salzsäureschicht konnten noch gewisse Mengen von salzsaurem Säureamid vorhanden sein. Sie wurde deshalb öfters mit Äther durchgeschüttelt, dann durch Durchsaugen von Luft vom gelösten Äther befreit und hierauf mit Ammoniak übersättigt. Es fielen hiebei jedoch nur ganz geringe Mengen eines gelblich-weißen Niederschlages aus.

Das Umkristallisieren des salzsauren Säureamids gelang erst nach wiederholten Versuchen. Mit Wasser allein geht es nicht in Lösung, weil es wahrscheinlich dissoziiert wird. Wendet man dagegen 20% Salzsäure an, die mit 2—3 fachen Volumen Wasser verdünnt ist, so geht es in Lösung. Konzentrierte Salzsäure fällt aus einer solchen Lösung das Salz wieder unverändert aus. 96%iger Alkohol löst das salzsaure Säureamid nur sehr schwierig. Auf Zugabe von etwas Wasser und Erwärmen geht aber alles in Lösung. Konzentrierte Salzsäure fällt hieraus wiederum das unveränderte Salz, aber besonders schön, in farblosen flachen Nadeln. Um also das salzsaure Säureamid umzukristallisieren wurde folgendermaßen verfahren:

3 g des Rohproduktes (Schmpt: ca 140°) wurde durch Auskochen mit wenig Alkohol von färbenden Verunreinigungen befreit, sodann in 30 ccm 96% Alkokohl suspendiert und durch Zugabe von etwa 15 ccm destilliertem Wasser und Erwärmen in Lösung gebracht. Die klare, schwach gelbe Flüssigkeit wurde nun mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und auf diese Weise das salzsaure Säureamid wieder gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit einem Gemisch von Alkohol, Wasser und konzentrierter Salzsäure im Verhältnis 30 : 15 : 10 ausgewaschen. Man erhielt so ein ganz reines, weißes Produkt, das den Schmelzpunkt 189—190°

hat. Das bei 105° im Toluolbad getrocknete Produkt ergab folgende Resultate:

I. 0,1721 g Substanz gaben 0,3897 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.
II. 0,1520 g Substanz gaben 0,3432 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.
III. 0,1421 g Substanz gaben bei 716 mm u. 20° 12,8 ccm N.
Chlorbestimmung: 0,2515 g Substanz gab 0,1229 g AgCl.

Gefunden:				Berechnet auf $C_{15}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$
I.	II.	III.	IV.	
C = 61,70%	61,57%	—	—	C = 61,54%
H = 5,98%	5,60%	—	—	H = 5,81%
—	—	N = 9,64%	—	N = 9,57%
—	—	—	Cl = 12,05%	Cl = 12,14%

Bei weiteren Versuchen unternahm ich es, die Spaltung statt mit konzentrierter Salzsäure mit Salzsäuregas auszuführen. Die Absicht war dabei überschüssiges Wasser auszuschließen, um die Abscheidung des salzsauren Salzes möglichst zu begünstigen. Dabei wurde auch in der Tat eine etwas bessere Ausbeute an Rohprodukt erzielt. Das ersaltene salzsaure Amid war aber weniger rein.

Die Abscheidung des freien Säureamids wird am besten erreicht, indem man das salzsaure Salz in überschüssige, stark gekühlte Natronlauge einträgt und aus der hiebei entstehenden Lösung des Natronsalzes, nach dem Abfiltrieren geringer Mengen harziger Produkte, das Säureamid unter Eiskühlung durch Kohlensäure ausfällt. Man erhält es so in gelblichen etwas klebrigen Flocken; die sich beim Abfiltrieren zusammenballen. Auf dem Tonteller getrocknet, wird es fest und zerreiblich. Durch Umkristallisieren aus Benzol wird das Produkt in weißen Nadeln erhalten, die bei 80° unter Entwicklung von Dampfbläschen schmelzen. Setzt man das Erhitzen fort, so wird die Substanz wieder fest und schmilzt dann bei 130°. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß das Produkt, wie das entsprechende Säureamid von Schärtel, mit Benzol kristallisiert. Direkt nachweisen läßt sich letzteres, wenn man eine etwas größere Probe der Substanz im Reagensglas erhitzt.

Da das Säureamid beim Austreiben des Benzols durch Erwärmen, auch wenn dies sehr vorsichtig im Toluolbad

geschieht, eine gelbe Farbe annimmt, so empfiehlt es sich das Benzol durch Umkristallisieren des Säureamids zu entfernen. Zu einem schönen Produkt gelangt man, wenn man das Amid in trockenem Äther löst und Petroläther bis zur Trübung zugibt. Es scheidet sich dann in farblosen, kurzen Nädelchen ab; die wie das durch Erhitzen von Benzol befreite Amid bei 130° schmelzen.

I. 0,1120 g Substanz gaben 0,2886 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
II. 0,1485 g Substanz gaben 0,3571 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.
III. 0,1822 g Substanz gaben bei 714 mm u. 18,5° = 18,6 ccm N.

Gefunden:			Berechnet auf: $C_{15}H_{16}N_2O_2$
I.	II.	III.	
C = 70,26 %	70,25 %	—	C = 70,31 %
H = 6,42 %	6,35 %	—	H = 6,25 %
—	—	N = 10,96 %	N = 10,93 %

Spaltungsversuch mit m-Metoxazin.

Für die Spaltung dieses Produktes wurden 5 g verwendet. Zum Unterschied von p-Metoxazin lösen sich dieselben schon in wenig Äther sofort. Die Farbe der Lösung war wiederum orangerot. Beim Zutropfen der Salzsäure unter Eiskühlung und Schütteln wurde die Lösung dunkler, bis am Ende der Reaktion ein tiefes Rot eintrat. Ein Farbenwechsel, wie bei der p-Verbindung, wurde nicht beobachtet; ebensowenig fiel ein Niederschlag aus.

Die Salzsäureschichte hinterließ nach dem Eindunsten im Exsikkator nur harzige Bestandteile, aus denen nichts isoliert werden konnte. Daß aber Spaltung eingetreten war, bewies das Vorhandensein von Salicylaldehyd in der Ätherschicht. Daneben waren gewisse Mengen harziger Produkte vorhanden, aus denen aber ebenfalls nichts isoliert werden konnte. Auch eine mit Salzsäuregas, sowie mit Salzsäure allein versuchte Spaltung ergab außer Salicylaldehyd keine faßbaren Produkte.

Spaltungsversuch mit o-Metoxazin.

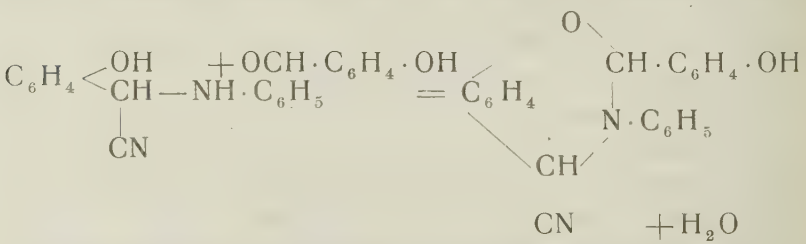
Das o-Metoxazin ist in Äther fast nicht löslich, deshalb mußte der Versuch mit einer Suspension in Äther gemacht

werden. 5 g o-Metoxazin wurden in Äther verteilt und unter starker Kühlung und Schütteln 20 ccm konzentrierte Salzsäure zutropfen gelassen. Das Metoxazin ging hiebei mit roter Farbe in Lösung. Gleichzeitig beobachtete man, wie beim p-Metoxazin, die Bildung eines hellen Niederschlags, der bald wieder verschwand.

Die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit, die wie im vorigen Falle ausgeführt wurde, ergab außer Salicylaldehyd nur harzige Produkte. Ebensowenig konnten, außer Salicylaldehyd, definierte Produkte bei der Spaltung mit Salzsäuregas oder konzentrierter Salzsäure allein gefaßt werden. Es konnte also nur beim p-Metoxazin die Spaltung mit Erfolg durchgeführt werden, währden beim o- und m-Metoxazin nur Salicylaldehyd gefaßt werden konnte.

Synthese der dargestellten 3 Metoxazine, ausgehend von den Blausäureanlagerungsprodukten der Salicylidentoluidine.

Ein wichtiges Glied des Beweismateriales, das Schärtel für die Konstitution seines Metoxazins erbracht hat, ist die Tatsache, daß sich dasselbe auch durch Kondensation von Hydrocyansalicylidenanilin und Salicylaldehyd erhalten läßt:[1])



Es war daher von Interesse, die entsprechende Kondensation auch mit den 3 isomeren Hydrocyansalicylidentoluidinen durchzuführen. — Diese bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen wurden durch Anlagerung von Blausäure an die Salicylidentoluidine dargestellt. Die Blausäure wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen von grob gepulvertem gelben Blutlaugensalz (500 g) mit einem abgekühlten Gemisch

[1]) Schärtel, Dissertation pag. 27.

aus 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 7 Teilen Wasser (1000 g) erhitzt, wobei sie sich nach der Gleichung:

$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2SO_4 - 6\,HCN + 3\,K_2SO_4 + (K_2\overset{II}{Fe})Fe(CN)_6$$

bildet.

Die meiste Blausäure geht bis etwa 70° über und man kann, ohne wesentlichen Verlust, die Destillation unterbrechen, sobald $^2/_3$ der Flüssigkeit überdestilliert sind.

Die wasserhaltige Blausäure wurde bei gelindem Erwärmen nochmals destilliert, wobei, wenn man die Temperatur tief genug hält, eine nur noch wenig wasserhaltige Blausäure übergeht.

Die Menge von Blausäure, die für die Anlagerung an je 10 g eines Salicylidentoluidins erforderlich ist, beträgt theoretisch 1,2 g. Um mit Sicherheit eine vollständige Umwandlung zu erreichen, wurde aber immer ein Mehr- bis Vielfaches hievon angewendet, zumal die benutzte Blausäure nicht 100-prozentig war.

In vielen Fällen läßt sich die Anlagerung von Blausäure an Schiff'sche Basen vom Typus des Benzylidenanilins mit Vorteil in ätherischer Lösung vornehmen. Da aber das Salicyliden-p-toluidin in Äther in der Kälte sehr schwer löslich ist und andererseits seine Hydrocyanverbindung aus Äther schlecht auskristallisiert, wurde das

Hydrocyansalicyliden-p-toluidin

ohne Benutzung von Äther dargestellt. — Übergießt man Salicyliden-p-toluidin mit überschüssiger konzentrierter Blausäure, so geht es zunächst mit gelber Farbe in Lösung. Läßt man nun diese Lösung in einem verkorkten Fläschchen stehen, so tritt innerhalb einiger Minuten Entfärbung ein und es beginnt das Nitril in schönen farblosen Kristalldrusen sich abzuscheiden. Durch Verdunstenlassen der Blausäure erhielt man seine Gesamtmenge. In Alkohol und Benzol ist es in der Kälte nur schwierig löslich, es eignen sich daher diese Mittel gut zum Auswaschen des Rohproduktes. Um es umzukristallisieren, wurde es in Äther gelöst und diese Lösung mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Beim Stehenlassen scheidet sich dann das Nitril in sehr schönen weißen Nädelchen

ab. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei etwa 102°. Er ist schwer genau zu bestimmen, weil sich das Nitril, wie das analoge Hydrocyansalicylidenanilin von Haarmann[1]) beim Schmelzen unter Blausäureabspaltung zersetzt. Das Nitril ist überhaupt sehr zersetzlich. Schon nach eintägigem Aufbewahren ist es gelb. Noch leichter zersetzt es sich in gelöstem Zustande, namentlich, wenn die Lösungen erwärmt werden. Man erkennt die Zersetzung an dem Gelbwerden der Lösungen und dem Auftreten von Blausäure. Auf diese leichte Abspaltung von Blausäure ist sehr wahrscheinlich auch zurückzuführen, daß Versuche, das Nitril durch Stehenlassen mit konzentrierter Salzsäure zum entsprechenden Säureamid zu verseifen, um dieses mit dem Amid aus p-Metoxazin zu vergleichen, zuerst keinen Erfolg hatten.

Analyse:

I. 0,0245 g Substanz gaben 0,0678 g CO_2 u. 0,0131 g H_2O.
II. 0,1274 g Substanz gaben 0,3524 g CO_2 u. 0,0684 g H_2O.
III. 0,1721 g Substanz gaben 0,4770 g CO_2 u. 0,0918 g H_2O.
IV. 0,0845 g Substanz gaben bei 21° und 718 mm 9,3 ccm N.

Gefunden:				Berechnet auf $C_{15}H_{14}N_2O$:
I.	II.	III.	IV.	
C = 75,51 %	75,43 %	75,53 %	—	C = 75,63 %
H = 5,91 %	5,97 %	5,92 %	—	H = 5,88 %
—	—	—	N = 11,81 %	N = 11,76 %

Hydrocyansalicyliden-o-toluidin

wurde unter Anwendung von Äther dargestellt. o-Salicylidentoluidin löst sich in demselben leicht und gibt auf Zusatz von überschüssiger konzentrierter Blausäure eine sehr rasch farblos werdende klare Lösung, aus der das gebildete Nitril nach kurzer Zeit in farblosen Nadelbüscheln auskristallisiert. Aus 20 g der Schiff'schen Base wurden 21 g Hydrocyanverbindung erhalten. Mit Ausnahme von Aceton und Essigester ist dieselbe in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer beziehungsweise sehr schwer löslich. In Wasser ist sie unlöslich.

[1]) Haarmann, Ber. 6. 339 (1873).

Zum Umkristallisieren wurde Benzol benutzt. In demselben ist das Nitril zwar auch in der Wärme nicht sehr löslich, scheidet sich aber daraus schön kristallisiert ab. Alkohol löst es in der Wärme nur unter teilweiser Zersetzung; es zeigt dies die starke Gelbfärbung der Lösung an. Der Schmelzpunkt des aus Benzol umkristallisierten Produktes liegt zwischen 123—124°. Das Schmelzen erfolgt wie beim p-Nitril unter Abspaltung von Blausäure. Die Schmelzflüssigkeit ist rotgelb.

I. 0,0312 g Substanz gaben 0,0865 g CO_2 u. 0,0171 g H_2O.
II. 0,1035 g Substanz gaben 0,2871 g CO_2 u. 0,0576 g H_2O.
III. 0,0666 g Substanz gaben 0,1848 g CO_2 u. 0,0370 g H_2O.
IV. 0,0700 g Substanz gaben bei 716 mm und 20° 7,8 ccm N.

Gefunden:				Berechnet auf $C_{15}H_{14}N_2O$:
I.	II.	III.	IV.	
C = 75,32 %	75,65 %	75,66 %	—	C = 75,63 %
H = 6,07 %	6,18 %	6,15 %	—	H = 5,88 %
—	—	—	N = 11,85 %	N = 11,76 %

Hydrocyansalicyliden-m-toluidin

wurde ebenfalls in ätherischer Lösung dargestellt. Es bildet schöne weiße Blättchen und wurde durch Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 117—119°, wobei Verfärbung und Blausäureabspaltung eintrat. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei der Orthoverbindung.

I. 0,0138 g Substanz gaben 0,0381 g CO_2 u. 0,0076 g H_2O.
II. 0,1625 g Substanz gaben 0,4506 g CO_2 u. 0,0873 g H_2O.
III. 0,0450 g Substanz gaben bei 720 mm u. 20° = 4,9 ccm N.

Gefunden:			Berechnet auf: $C_{15}H_{14}N_2O$
I.	II.	III.	
C = 75,36 %	75,63 %	—	C = 75,63 %
H = 6,08 %	5,96 %	—	H = 5,88 %
—	—	N = 11,73 %	N = 11,76 %

In bezug auf Zersetzlichkeit steht das m-Nitril in der Mitte zwischen dem p-Nitril und dem o-Nitril, das p-Nitril ist das Zersetzlichste. Hiemit steht sehr gut im Einklang, daß sich das o-Nitril am leichtesten zum Säureamid verseifen

ließ; beim p-Nitril gelang es erst nach langen Versuchen und sehr starker Kühlung; beim m-Nitril überhaupt nicht.

5 g des o-Nitrils wurden zu diesem Zwecke in etwa 50 g konzentrierte Salzsäure eingetragen. Das Nitril ging nicht sogleich in Lösung, sondern ballte sich zusammen. Durch Zerdrücken mit einem Glasstab und Schütteln konnte es jedoch allmählich in Lösung gebracht werden. Bald darauf fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich bei längerem Stehen und Verdunsten der Lösung im Exsikkator stark vermehrte. In diesem Niederschlag liegt das salzsaure Salz des Amids vor. Es wurde aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, wobei es in schönen Nadeldrusen erhalten wurde. Das Salz schmilzt unter Zersetzung und Entwicklung von Dampfbläschen zwischen 180—183°. Die im Exsikkator getrocknete Substanz lieferte folgende Werte:

I. 0,1237 g Substanz gaben 0,2797 g CO_2 u. 0,0666 g H_2O.
II. 0,3110 g Substanz gaben 0,7036 g CO_2 u. 0,1647 g H_2O.
III. 0,2151 g Substanz gaben bei 16° u. 716 mm = 19 ccm N.
IV. Chlorbestimmung: 0,1185 g Substanz gaben 0,0586 g AgCl.

Gefunden:				Berechnet auf $C_{15}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$:
I.	II.	III.	IV.	
C = 61,60 %	61,67 %	—	—	C = 61,54 %
H = 5,98 %	5,88 %	—	—	H = 5,83 %
—	—	N = 9,62 %	—	N = 9,57 %
—	—	—	Cl = 12,15 %	Cl = 12,14 %

Wie schon erwähnt, hatten Versuche, das p-Nitril mit konzentrierter Salzsäure zum Säureamid zu verseifen, anfangs wenig Erfolg. Erst, nachdem das p-Nitril sofort nach seiner Herstellung, ohne es zu trocknen oder länger stehen zu lassen, verwendet wurde, gelang es dasselbe mit konzentrierter Salzsäure zum Amid zu verseifen.

Es wurden 5 g des reinen p-Nitrils in etwa 50 g konzentrierter Salzsäure eingetragen. Von Wichtigkeit war hiebei, daß sehr stark gekühlt wurde. Das Nitril ging unter allmählichem Umrühren in Lösung und es schied sich nach starkem Eindunsten im Exsikkator nach einiger Zeit (24 Stunden) ein weißer Niederschlag ab. Nach einigen Tagen war die Ausscheidung fertig. Dieser Niederschlag enthielt das salz-

saure Salz des Amids. Dasselbe wurde aus Alkohol, Wasser und konzentrierter Salzsäure umkristallisiert wodurch ein rein weißes Produkt erhalten wurde, das bei 189° schmolz, wie das durch Spaltung des p-Metoxazins erhaltene. Ebenso stimmten seine Kristallform und seine Löslichkeitsverhältnisse vollkommen mit dem Spaltungsprodukte von p-Metoxazin überein. Die Abscheidung und Reindarstellung des Amids wurde ebenso ausgeführt, wie bei der Darstellung des aus dem p-Metoxazin erhaltenen Säureamids.

Analyse des benzolfreien Amids:

I. 0,1796 g Substanz gaben 0,4627 g CO_2 u. 0,1017 g H_2O.
II. 0,1201 g Substanz gaben bei 15° u. 720 mm 11,9 ccm N.

Gefunden:		Berechnet auf: $C_{15}H_{16}N_2O_2 = 256$
I.	II.	
C = 70,26 % C	—	C = 70,31 %
H = 6,29 % H	—	H = 6,23 %
—	N = 10,90 %	N = 10,93 %

Darstellung der Metoxazine aus den Nitrilen.

I. p-Metoxazin.

10 g Hydrocyansalicyliden-p-toluidin wurden in alkoholischer Lösung mit 5,5 g Salicylaldehyd und einer Lösung von 2 g Kali in wenig Wasser bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach einiger Zeit erfolgte die Ausscheidung eines gelbroten Körpers, wie seinerzeit bei der Darstellung des p-Metoxazins nach den anderen Methoden. Die Lösung war orangerot. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Seine Identität mit dem p-Metoxazin ergab sich aus Farbe, Kristallform und Schmelzpunkt (177° aus Aceton umkristallisiert). Des Ferneren gab es bei der Spaltung mit konzentrierter Salzsäure Salicylaldehyd und das salzsaure Salz des Hydrocyansalicyliden-p-toluidincarbonamids.

II. o-Metoxazin.

4 g o-Nitril und 2 g Salicylaldehyd wurden wie oben in alkoholischer Lösung mit Ätzkali kondensiert. Die Lösung

wurde zuerst gelb, dann orangerot und nach einiger Zeit fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der sich schon durch sein Aussehen als das erwartete o-Metoxazin zu erkennen gab. Er wurde zunächst mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen und hierauf wie das früher erhaltene o-Metoxazin aus Essigäther umkristallisiert. Schmelzpunkt wiederum 201—203°

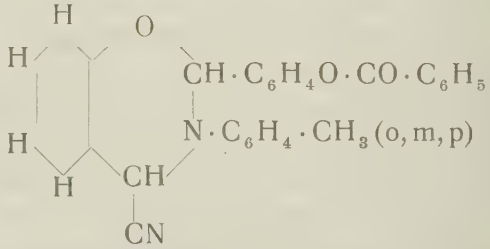
III. m-Metoxazin.

Dasselbe wurde wie seine Isomeren erhalten. Die Kondensationslösung wird erst gelb und dann orangerot und scheidet dann das Metoxazin als orangegelben Niederschlag ab. Schmelzpunkt 145°.

Derivate der drei Metoxazine.

Zum Beweise, daß die dargestellten drei Metoxazine nur eine Hydroxylgruppe enthalten, wurden dieselben, wie das Metoxazin von Schärtel[1]) nach der Schotten-Baumann'schen Methode erschöpfend mit Benzoylchlorid sowie mit Benzolsulfochlorid behandelt und nachgewiesen, daß hiebei nur Monoverbindungen entstehen. Ebenso wurden durch Behandlung mit überschüssiger Natronlauge die entsprechenden Mononatriumsalze dargestellt.

Benzoylverbindungen



Je 5 g der drei Metoxazine wurden in Äther gelöst, die nötige Menge 10% Natronlauge zugegeben und alsdann portionsweise unter Schütteln 6 g Benzoylchlorid (= 3 Mol.) zutropfen gelassen. Die ursprünglich orangegelbe bis orangerote Farbe der ätherischen Lösungen wurde beim Zusatz des Benzoylchlorids in allen Fällen heller und nach einiger Zeit

[1]) Schärtel, Dissertation pag. 37.

begann ein Niederschlag auszufallen, der beim p- und m-Metoxazin gelb und beim o-Metoxazin orangegelb war. Die Niederschläge wurden abfiltriert, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Alle drei Verbindungen sind in Alkohol sehr schwer, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich. Die m-Verbindung läßt sich gut aus Alkohol und Wasser, die o- und p-Verbindung, die auch in der Hitze schwer löslich sind, aus Aceton und Wasser gut umkristallisieren. Der Schmelzpunkt wurde für die p-Verbindung zu 199°, für die m-Verbindung zu 171° und für die o-Verbindung zu 162° gefunden. Das Schmelzen erfolgt unter geringer vorheriger Sinterung ohne Zersetzung. — Die Analyse ergab, daß alle drei Benzoylverbindungen Monoderivate sind.

Von der para-Verbindung ergaben:

I. 0,1711 g Substanz 0,4891 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.
II. 0,1590 g Substanz 0,4547 g CO_2 und 0,0711 g H_2O.
III. 0,1919 g Substanz bei 18° und 714 mm 11,3 ccm N.

Gefunden:

I.	II.	III.
C = 77,90 %	77,98 %	—
H = 5,14 %	4,96 %	N = 6,30 %

Von der ortho-Verbindung ergaben:

I. 0,1871 g Substanz 0,5349 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.
II. 0,1615 g Substanz 0,4616 g CO_2 und 0,0729 g H_2O.
III. 0,2111 g Substanz bei 19° und 718 mm = 12,5 ccm N.

Gefunden:

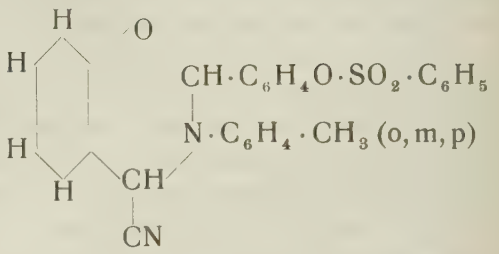
I.	II.	III.
C = 77,92 %	77,89 %	—
H = 5,07 %	5,01 %	N = 6,34 %

Von der meta-Verbindung ergaben:

I. 0,1918 g Substanz 0,5485 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.
II. 0,1375 g Substanz 0,3938 g CO_2 und 0,0621 g H_2O.
III. 0,1623 g Substanz bei 18° und 718 mm = 9,4 ccm N.

Gefunden:			Berechnet auf: $C_{29}H_{22}N_2O_3$
I.	II.	III.	
C = 77,94 %	78,10 %	—	C = 78,02 %
H = 5,10 %	5,01 %	—	H = 4,93 %
—	—	N = 6,28 %	N = 6,27 %

Benzolsulfoverbindungen



Bei der Darstellung derselben wurde analog verfahren wie bei den Benzoylverbindungen. Die Metoxazine wurden in Äther gelöst bezw. suspendiert, mit 10 % Natronlauge unterschichtet und dann das Dreifache der theoretischen Menge an Benzolsulfochlorid portionsweise unter Schütteln zutropfen gelassen. Soweit die Metoxazine vorher im Äther nicht ganz gelöst waren (p-Metoxazin) gingen sie beim Zusatz des Benzolsulfochlorids in Lösung, und wie bei der Benzoylierung wurden die Lösungen heller. Beim Stehen schieden sich nach einiger Zeit gelbe Niederschläge ab, die ausgewaschen und umkristallisiert wurden.

Für die para-Verbindung, die wie das entsprechende Benzoylderivat in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich ist, erwies sich wiederum Aceton und Wasser als gutes Kristallisationsmittel. Die Verbindung scheidet sich daraus beim Abkühlen in feinen, verfilzten, schön goldgelben Nadeln ab. Schmelzpunkt 179°.

Die meta-Verbindung ist im Gegensatz zu der p-Verbindung und wie die entsprechende Benzoylverbindung in Alkohol in der Wärme leicht löslich. Besonders gut läßt sie sich aus Alkohol und Wasser umkristallisieren. Sie ist ebenfalls schön gelb (Nadeln) und schmilzt bei 128—130°.

Die ortho-Verbindung konnte wegen Verlust nicht näher charakterisiert werden, läßt sich aber ebenfalls kristallisiert erhalten.

Bei der Analyse erwiesen sich die p- und m-Verbindung wiederum als Monoderivate.

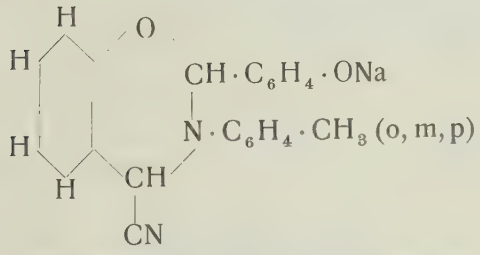
I. 0,1291 g der m-Verbindung ergaben 0,3297 g CO_2 u. 0,0540 g H_2O.
II. 0,2115 g der m-Verbindung ergaben 0,5401 g CO_2 u. 0,0891 g H_2O.
III. 0,2431 g der m-Verbindung bei 18,5° u. 716 mm = 13,2 ccm N.
IV. 0,1961 g der m-Verbindung ergaben 0,0968 g $BaSO_4$.

Gefunden:				Berechnet auf: $C_{28}H_{22}N_2O_4S$
I.	II.	III.	IV.	
C = 69,63%	69,64%	—	—	C = 69,70%
H = 4,64%	4,68%	—	—	H = 4,56%
—	—	N = 5,84%	—	N = 5,80%
—	—	—	S = 6,73%	S = 6,63%

I. 0,1825 g p-Verbindung ergaben 0,4661 g CO_2 u. 0,0756 g H_2O.
II. 0,2751 g p-Verbindung ergaben 0,7021 g CO_2 u. 0,1161 g H_2O.
III. 0,1973 g p-Verbindung bei 718 mm u. 23° 10,9 ccm N.
IV. 0,2188 g p-Verbindung ergaben 0,1085 g $BaSO_4$

Gefunden				Berechnet auf: $C_{28}H_{22}N_2O_4S$
I.	II.	III.	IV.	
C = 69,64%	69,57%	—	—	C = 69,70%
H = 4,60%	4,68%	—	—	H = 4,56%
—	—	N = 5,82%	—	N = 5,80%
—	—	—	S = 6,76%	S = 6,63%

Mononatriumsalze.



Um die Gegenwart des Phenolhydroxyls bei den drei Metoxazinen nachzuweisen, wurde versucht ihre Natriumsalze

herzustellen. Man erhielt auch in der Tat bei Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf die Metoxazine die entsprechenden Monoverbindungen.

1. para-Natriumsalz.

5 g p-Metoxazin wurden in Äther suspendiert und mit 10% Natronlauge kräftig geschüttelt. Nach Zugabe von Lauge löste sich die Suspension zu einer klaren Lösung auf, aus der nach kurzer Zeit sich ein kanariengelbes seidenglänzendes Produkt ausschied, das das Natriumsalz darstellte. Unter dem Mikroskop waren es gelbe, seidenglänzende, sich leicht verfilzende Nadeln.

Das Salz zersetzt sich sehr leicht an der Luft, in der nach kurzer Zeit seine Farbe in ein schmutziges Gelb bis Braun übergeht. Durch Wasser wird es in seine Ausgangsprodukte, das p-Metoxazin und Natronlauge zurückgespalten. Nach dem Auswaschen des Rohproduktes mit Alkohol und Äther wurde versucht, das Salz aus den in Betracht kommenden organischen Lösungsmitteln umzukristallisieren. Es trat aber in allen Fällen Zersetzung ein; beispielsweise erhielt man beim Umkristallisieren aus Aceton und Wasser oder Alkohol das p-Metoxazin zurück, das durch seinen Schmelzpunkt 177° charakterisiert wurde. Deshalb wurde das frisch dargestellte mit Alkohol und Äther ausgewaschene Rohprodukt, das bei circa 293° schmolz, der Natriumbestimmung unterworfen.

I. 0,8361 g Substanz, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, ergaben 0,1620 g Na_2SO_4.

II. 0,3582 g Substanz ergaben 0,0697 g Na_2SO_4.

Gefunden:		Berechnet auf: $C_{22}H_{17}N_2O_2Na$
I.	II.	
Na = 6,26%	6,28%	Na = 6,32%

2. m-Natriumsalz.

Bei der Darstellung des m-Natriumsalzes wurde analog verfahren, wie bei der p-Verbindung. 5 g m-Metoxazin

wurden in Äther gelöst und die Lösung mit 10% Natronlauge geschüttelt. Es schied sich auch hier nach kurzer Zeit ein schönes ockergelbes Produkt ab, das mit Alkohol-Äther ausgewaschen wurde. Das Salz zersetzte sich ebenso nach kurzem Liegen an der Luft. Durch Wasser wurde es in seine Ausgangsprodukte gespalten. Versuche es umzukristallisieren hatten keinen Erfolg, da bei allen Lösungsmitteln Zersetzung eintrat. Man benützte deshalb das frisch dargestellte Rohprodukt, das über 310° schmolz, zur Natriumbestimmung.

I. 0,4610 g Substanz, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, ergaben 0,0904 g Na_2SO_4.
II. 0,5439 g Substanz ergaben 0,1043 g Na_2SO_4.

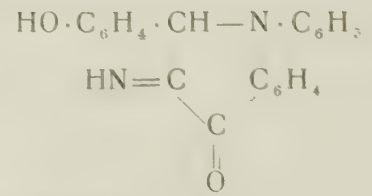
Gefunden:		Berechnet auf: $C_{22}H_{17}O_2N_2Na$.
I.	II.	
Na = 6,33%	6,19%	Na = 6,32%

3. o-Natriumsalz.

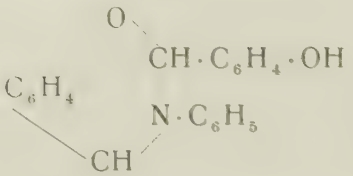
Bei der Darstellung dieses Produktes wurde dasselbe Verfahren wie bei der Darstellung der beiden anderen Salze angewandt. Das o-Metoxazin scheint aber zur Salzbildung weniger befähigt zu sein als das p- und m-Metoxazin; denn bei Einwirkung von Natronlauge auf die ätherische Lösung des o-Metoxazins zeigte sich, trotz Schüttelns, nach längerer Zeit keine Veränderung. Erst nach mehrtägigem Stehen verschwand die ursprünglich rote Lösung und machte einem helleren Rot Platz und es fanden sich wenige Kristalle an den Wandungen, die die Form von gelben Prismen hatten und etwa bei 240° schmolzen. Versuche, die geringen Mengen umzukristallisieren, hatten keinen Erfolg. Denn schon nach kurzer Zeit fiel z. B. bei Aceton + Wasser das o-Metoxazin wieder aus, das durch seinen Schmelzpunkt 202—203° und Kristallform charakterisiert wurde. Aus Mangel an Material und wegen der außergewöhnlich geringen Ausbeuten wurde von einer Natriumbestimmung abgesehen

Kondensation der Hydrocyansalicylidentoluidine mit Benzaldehyd.

Außer der Kondensation des Hydrocyansalicylidenanilins mit Salicylaldehyd hat Schärtel auch noch die Kondensation von Hydrocyanbenzylidenanilin und Salicylaldehyd, sowie von Hydrocyansalicylidenanilin und Benzaldehyd versucht.[1]) Er bezweckte dadurch eine Entscheidung zwischen der für die Schwab'sche Verbindung noch in Betracht kommenden Formel:

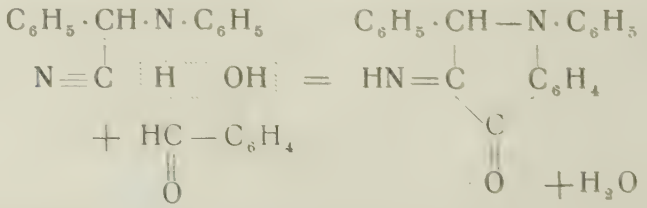


einerseits und der Formel:



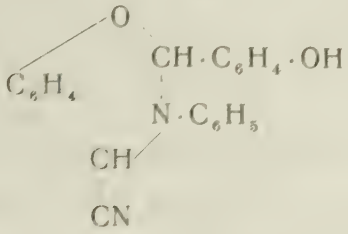
andererseits.

Kommt nämlich der Schwab'schen Verbindung die erstere Formel zu, so hat man aus Hydrocyanbenzylidenanilin und Salicylaldehyd gemäß der Gleichung:



[1]) Schärtel, Dissertation pag. 23—25.

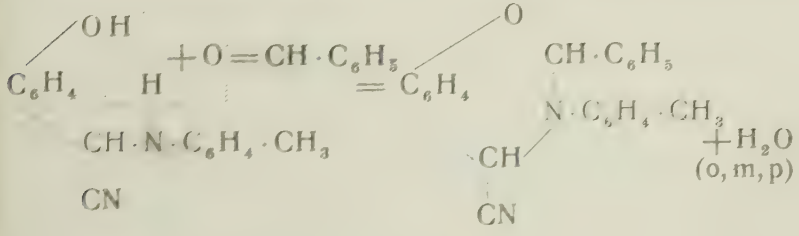
eine analoge Verbindung zu erwarten. Besitzt dagegen die Verbindung von Schwab die Konstitution:



so sieht man ein, daß wohl Hydrocyansalicylidenanilin und Benzaldehyd, nicht aber Hydrocyanbenzylidenanilin und Salicylaldehyd ein analoges Produkt liefern können.

Schärtel hat nun gefunden, daß nur im ersteren Falle ein der Schwab'schen Verbindung entsprechendes Produkt erhalten wird und hat damit die Konstitution dieser Verbindungen klar gelegt. Die entsprechende Konstitution ist demnach auch für die obenbeschriebenen Kondensationsprodukte anzunehmen und es geht dies weiter auch daraus hervor, daß die Hydrocyansalicylidentoluidine ebenfalls mit Benzaldehyd zu analogen Verbindungen kondensiert werden konnten, dagegen die Kondensation von Hydrocyanbenzylidentoluidinen mit Salicylaldehyd keinen Erfolg hatte.

Die Kondensation zwischen Hydrocyansalicylidentoluidinen und Benzaldehyd läßt sich durch folgende Formel darstellen:



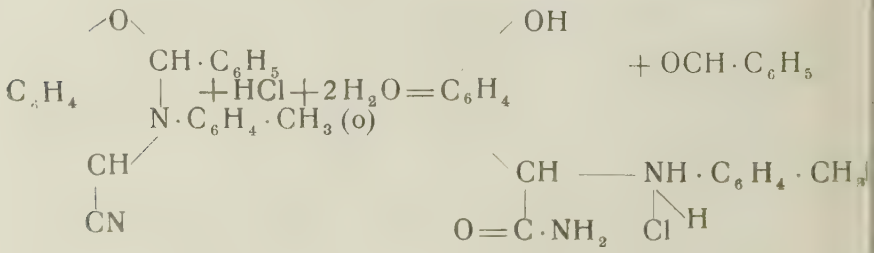
I. Hydrocyansalicyliden-o-toluidin und Benzaldehyd.

5 g o-Nitril und 2,5 g Benzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung mit Kalilauge (1,2 g KOH gelöst in wenig Wasser) geschüttelt. Nach einiger Zeit kam ein ziegelroter Körper zur Abscheidung, der mit Alkohol gedeckt und dann mit heißem Wasser ausgewaschen wurde. Aus Pyridin und Wasser ist der Körper in schönen orangeroten Nadelbüscheln erhältlich, die meist in folgender Form auftreten und bei 187° schmolzen. Auch Aceton + Wasser ist zum Umkristallisieren geeignet, wenn er auch in Aceton weniger löslich ist wie in Pyridin. Schwer löslich ist der Körper in Alkohol.

I. 0,1925 g Substanz ergaben 0,5713 g CO_2 u. 0,0963 g H_2O.
II. 0,1673 g Substanz ergaben 0,4965 g CO_2 u. 0,0846 g H_2O.
III. 0,2462 g Substanz ergaben bei 718 mm u. 14° = 19,3 ccm N.

Gefunden:			Berechnet auf: $C_{22}H_{18}N_2O$
I.	II.	III.	
C = 80,93 %	80,92 %	—	C = 80,98 %
H = 5,56 %	5,61 %	—	H = 5,52 %
—	—	N = 8,65 %	N = 8,59 %

Bei einem Spaltungsversuch in ätherischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure konnte Benzaldehyd nachgewiesen werden. Das salzsaure Salz (Säureamid), das als anderes Spaltungsprodukt dabei entsteht, konnte ebensowenig gefaßt werden wie bei der Spaltung des o-Metoxazins. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:



II. Hydrocyansalicyliden-m-toluidin und Benzaldehyd.

Die Kondensation geschah wie im vorhergehenden Fall. Das nach einigen Stunden zur Abscheidung kommende Metoxazin ist ein gelber Körper, der aus Alkohol und Wasser umkristallisiert schöne Nadeln oder Prismen bildet, die bei 139—140° schmelzen.

Auch aus Aceton + Wasser und Pyridin + Wasser ist das Metoxazin gut kristallisiert erhaltbar.

I. 0,2961 g Substanz gaben 0,8789 g CO_2 und 0,1503 g H_2O.
II. 0,1483 g Substanz gaben 0,4397 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.
III. 0,2114 g Substanz gaben bei 11° und 718 mm 16,3 ccm N.

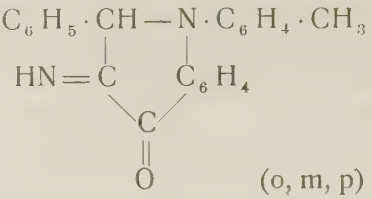
Gefunden:			Berechnet auf: $C_{22}H_{18}N_2O$.
I.	II.	III.	
C = 80,95 %	80,85 %	—	C = 80,98 %
H = 5,63 %	5,59 %	—	H = 5,52 %
—	—	N = 8,61 %	N = 8,59 %

Das aus dem Hydrocyansalicyliden-p-toluidin und Benzaldehyd entstandene Metoxazin konnte wegen der Zersetzlichkeit des p-Nitrils nur in geringen Mengen erhalten werden und ist deshalb nicht analysiert worden. Es bildet gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 166°. In einer Probe in ätherische Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, spaltet es sich in Benzaldehyd und das salzsaure Säureamid, das schon bei der Spaltung des p-Metoxazin erhalten wurde. Schmelzpunkt des erhaltenen Säureamids: 189°.

Versuch die Hydrocyanbenzylidentoluidine mit Salicylaldehyd zu kondensieren.

Nachdem durch die gelungene Kondensation der Hydrocyansalicylidentoluidine mit Benzaldehyd der Nachweis erbracht worden war, daß die Schärtel'sche Auffassung des Kondensationsproduktes von Schwab auch für alle analogen

Produkte Gültigkeit hat, habe ich noch versucht, Kondensationsprodukte von der Formel:



(o, m, p)

darzustellen (vgl. S. 38) und zu diesem Zwecke Salicylaldehyd und die Hydrocyanbenzylidentoluidine in Reaktion gebracht. Die letzteren Verbindungen können erhalten werden, indem man auf Benzylidentoluidine Blausäure einwirken läßt. Doch ist es nicht nötig hierbei die Benzylidentoluidine zu isolieren.

Zuerst stellte ich das

Hydrocyanbenzyliden-p-toluidin dar.

Molekulare Mengen von p-Toluidin und Benzaldehyd wurden in ätherischer Lösung zusammengegeben und die gelbgewordene Mischung mit der nötigen Menge wasserfreier Blausäure versetzt. Es trat allmählich Entfärbung ein und nach einiger Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus, der durch Verdunsten in seiner Gesamtmenge erhalten wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, bestand derselbe aus weißen, spießigen Kristallen. Infolge von Blausäureabspaltung und Rückbildung zu Benzylidentoluidin nimmt er allmählich einen gelblichen Ton an. Von dieser Verunreinigung kann das Nitril durch Waschen mit Äther, Benzol oder Schwefelkohlenstoff befreit werden. Das Rohprodukt schmolz bei 114°, bei 105° begann es Blausäure abzuspalten. In Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es in der Kälte nur schwierig löslich. Aceton, Pyridin und Chloroform lösen schon in der Kälte ziemlich gut; Petroläther und Ligroïn erst beim Erwärmen. Zum Umkristallisieren eignet sich Alkohol, Petroläther, Aceton + Wasser und Pyridin + Wasser. Der Schmelz-

punkt des aus Alkohol umkristallisierten Produktes, das in Form farbloser flacher Nadeln oder dünner Prismen auskrystallisiert, liegt bei 110°. Beim Schmelzen tritt Blausäureabspaltung ein. Das Nitril ist bedeutend beständiger als das Hydrocyansalicyliden-p-toluidin.

Hydrocyanbenzyliden-m-toluidin.

Bei der Darstellung der m-Verbindung wurde ebenso verfahren wie bei der p-Verbindung. Molekulare Mengen von Benzaldehyd und m-Toluidin wurden in ätherischer Lösung mit wasserfreier überschüssiger Blausäure behandelt. Durch die Zugabe von Blausäure wurde die anfänglich rotgelbe Lösung farblos und nach einiger Zeit schieden sich Kristalldrüsen ab. Nach dem Verdunsten und Beseitigen der Verunreinigung durch Waschen mit Alkohol wurde das Produkt umkristallisiert. Am besten sind hiezu Alkohol, Aceton + Wasser, Petroläther, Methylalkohol geeignet. Unter dem Mikroskop erkennt man, daß das reine Produkt aus schönen ausgebildeten Kristallen von rhombischen Umrissen besteht. Es schmilzt bei 102°, nachdem bei 94° Blausäureabspaltung begonnen hat.

Das Hydrocyanbenzyliden-o-toluidin.

wurde wie seine Isomeren nach der eben beschriebenen Methode dargestellt. Das Produkt wurde mit Alkohol gewaschen und aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren versucht. Am besten war hiezu Petroläther geeignet. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes lag bei 78—81°.

Von einer Analyse der drei Hydrocyanbenzylidentoluidine wurde abgesehen. Als Nitrile wurden sie charakterisiert durch Erhitzen einer Probe im Reagensglas und den Nachweis der hiebei entstehenden Blausäure mit Silbernitrat. In allen 3 Fällen konnte Blausäureabspaltung konstantiert werden.

Nun wurde versucht die so erhaltenen Hydrocyanbenzylidentoluidine in alkoholischer Lösung mit Kali und Salicylaldehyd zu kondensieren. Alle drei Nitrile wurden nach einander, den früheren Kondensationsmethoden entsprechend, in alkoholischer Lösung sowohl bei Zimmertemperatur, wie auch unter Kühlung mit Kali und Salicylaldehyd behandelt. Jedoch trat außer einer Verfärbung der Lösungen auch nach längerem Stehen keine Veränderung ein.